

AD

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-302613

(43)Date of publication of application : 14.11.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 06-126692

(71)Applicant : TAKEHARA ZENICHIRO  
KANEMURA KIYOSHI

(22)Date of filing : 28.04.1994

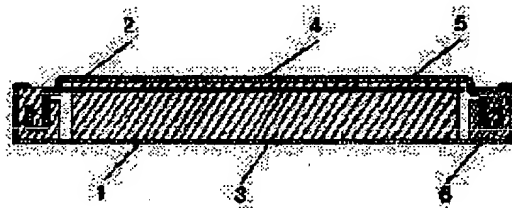
(72)Inventor : TAKEHARA ZENICHIRO  
KANEMURA KIYOSHI

## (54) LITHIUM SYSTEM SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To prolong the charge/discharge cycle life of a negative electrode and enhance safety by using an electrolyte prepared by adding hydrogen fluoride in a specific ratio to liquid and solid polymer electrolytes.

**CONSTITUTION:** A lithium system secondary battery comprises a battery case 1 also serving as a positive terminal, a sealing plate 2 also serving as a negative terminal, a positive pellet 3, a metallic lithium negative electrode 4, and a porous polypropylene separator 5 in which a nonaqueous electrolyte is impregnated. An electrolyte containing 200-400ppm hydrogen fluoride is used. Charge/ discharge cycle life of the negative electrode 4 is prolonged.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.04.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.11.1997

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-302613

(43) 公開日 平成7年(1995)11月14日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数 1 書面 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-126692

(22) 出願日 平成6年(1994)4月28日

(71) 出願人 592211770

竹原 善一郎

京都市西京区大枝西新林町6-10-14

(71) 出願人 594086233

金村 聖志

大阪府三島郡島本町若山台2丁目1番15号  
棟306号室

(72) 発明者 竹原 善一郎

京都市西京区大枝西新林町6-10-14

(72) 発明者 金村 聖志

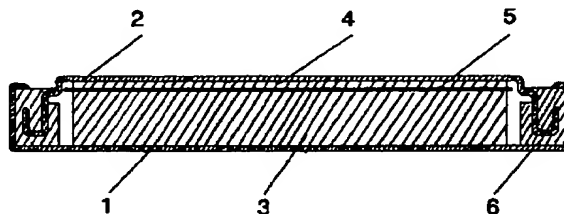
大阪府三島郡島本町若山台2丁目1番15号  
棟306号

(54) 【発明の名称】 リチウム系二次電池

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、リチウム系二次電池の負極性能を向上させることのできる、新型電解液を提供することを目的とする。

【構成】 正極にリチウムを吸収および放出できる材料を用い、液体および固体高分子電解質に20ppm~400ppm程度のフッ化水素を添加した電解液を用いたリチウム系二次電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム金属およびその合金、または充放電においてリチウムイオンを吸収および放出する負極と、リチウムイオンを吸収および放出する正極と、リチウムイオン導電性を有する電解質から構成される二次電池において、フッ化水素を20ppm～400ppm含有した電解質の使用を特徴とするリチウム系二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム系二次電池の改良に関するもので、フッ化水素を添加剤として使用することにより、リチウム系二次電池の長寿命化と高安全性を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、各種の電子機器の小型化およびポータブル化に伴ない、小型軽量で高いエネルギー密度を有する二次電池の開発が望まれている。また、二酸化炭素などの化学物質による大気汚染の増加による環境破壊が問題となり、電気自動車や余剰のエネルギーを蓄積し有効にエネルギーを使用するために高効率、高出力、高エネルギー密度、軽量を特徴とする二次電池の開発が切望されている。特に、リチウム系負極を使用した二次電池は、そのエネルギー密度が従来の電池に比較して数倍あるいはそれ以上に高く、実用化が待たれている。

【0003】リチウム系二次電池の正極活物質には、二硫化チタンや、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、五酸化バナジウム、二硫化モリブデン、酸化モリブデンなど、リチウムを吸収および放出する正極材料が用いられている。

【0004】電解質としては、非プロトン性有機溶媒に $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ などの金属塩を溶解したものが使用される。非プロトン性有機溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等が、混合あるいは単独で用いられる。これらの非水電解液は正極と負極を分離するためのセパレーター（多孔質膜）に含浸して使用されたり高粘性を有する高分子樹脂に添加し、高粘性状態にして用いたり、あるいはゲル化して流動性をなくした状態で使用される。また、イオン導電性固体高分子電解質が用いられている。

【0005】二次電池の負極活物質には、種々の材料が検討されてきたが、高いエネルギー密度を有する電池の作製に有効とされる、リチウム系の負極が注目されている。これまでに、リチウム金属、あるいは他の元素とリチウムの合金、あるいはリチウムイオンを吸収および放出可能な炭素や導電性ポリマーが検討されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】リチウム系負極は、その電位が非常に低く強い還元性を有する材料であり、高いエネルギー密度を持つ電池の作製に有効である。しかし、充電時に、負極上にデンドライト状のリチウム金属が析出し電池の寿命を低下させたり、電池の安全性を低下させたりする。特にリチウム金属を用いた電池では電池を構成することが困難であった。例えば、デンドライト状リチウムの生成により、正極と負極が短絡し急激な自己放電を招き、結果として電池が熱暴走し危険な状態になる。あるいは、デンドライト状リチウムの析出が不活性リチウムの生成を招き、結果として電池の容量低下が生じる。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明はリチウム系負極と、リチウムイオンを吸収および放出する正極と、非水系電解質からなる二次電池において、電解質にフッ化水素を添加し充電時のデンドライト状のリチウムの析出を抑制するものである。

## 【0008】

【作用】リチウム系負極を充電すると、その表面にデンドライト状のリチウムが析出する。これは、電極表面の表面被膜の状態に原因があり、デンドライト状リチウムの抑制には、この被膜を人為的に制御する必要性がある。リチウム系負極は、非常に還元性が強く、雰囲気中や電解質中の種々の物質と反応し、その表面には種々の被膜が形成されている。このような被膜の存在は、リチウム金属析出時の電流分布に影響を与え、活性な部位に電流が集中する傾向にある。特に充放電サイクルに伴う負極の劣化はこの不均一性を助長する。したがって、充電時の被膜の不均一性の発生を抑制する必要性がある。

【0009】本発明により、電解質にフッ化水素を添加することにより、電析時に生成する被膜の状態を制御し、リチウム系負極表面における電流の平準化を行なうことができることが判明した。

【0010】光電子分光法により被膜の状態を分析した結果、フッ化水素を添加したすべての電解液において、その表面被膜は非常に均一で薄いことがわかった。充電時のリチウム系負極の表面には、通常 $\text{LiOH}$ や $\text{Li}_2\text{O}$ や種々の有機物などの生成が見られるが、フッ化水素を添加した場合には被膜組成は $\text{Li}_2\text{O}$ と $\text{LiF}$ からなり、明らかに表面被膜状態が異なり、均一な被膜の生成が生じていることがわかった。結果として、電流の平準化が期待される。そこで、実際に充放電試験を行ない、走査型電子顕微鏡によりリチウムの形態を観察した結果、非常に均一な球状の粒子が析出していることがわかった。また、充放電効率が顕著に向上し、短絡などによる劣化が極端に少なくなった。

【0010】図3は50ppmフッ化水素を添加した1モル濃度の $\text{LiClO}_4$ を含むプロピレンカーボネート中において充放電したリチウム上に析出したリチウムの

電子顕微鏡写真を示す。充放電は $1.0 \text{ mA cm}^{-2}$ の充放電電流密度で行なった。図4はフッ化水素を添加していない同じ電解質で充放電を同じ条件で行なった場合に析出したリチウムの電子顕微鏡写真を示す。表面形態は明らかにフッ化水素の添加により著しく変化しており、フッ化水素の添加により表面被膜の均一化がなされ、電流の平準化が行なわれることが認められた。また、析出したリチウムの状態は電極表面全域において均一であった。リチウム金属や合金を用いた負極上でのリチウムデンドライトの生成を抑制し、正極との短絡や容量低下を防止できることが判明した。フッ化水素を添加した電解質を用いることによりリチウム系二次電池の充放電効率、寿命が改善された。同じ現象は、どのような電解質の場合にも観測された。また、炭素あるいはリチウム合金上にリチウムを析出させた場合にもリチウム析出は球状となり、炭素負極の安全性向上につながるということがわかった。

【0012】

【実施例】

#### 実施例1

以下に、好適な実施例を用いて本発明を説明する。

【0013】図1は直径20mm、高さ2mmのボタン型電池の断面図である。1はステンレス鋼板を打ち抜き加工した正極端子をかねる電池ケース、2は同じくステンレス鋼板を打ち抜き加工した負極端子をかねる封口板である。3は正極ベレットであり、4は負極リチウム金属である。5は非水電解液を含浸した多孔質性のポリプロピレン製セパレータである。6は電池内部を気密に保つためのポリプロピレン製ガスケットである。

【0014】本発明実施電池の一例として、正極活物質にスピネル型マンガン酸化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )を用いた。正極ベレットはマンガン酸化物とテフロンとアセチレンブラックを82:6.5:11.5の重量比で混合し加圧成型することにより作製した。100℃で真空乾燥した後、正極として用いた。この電極の放電容量は15mA・hであった。負極としては、厚さ0.3mmのリチウムフォイルを円形に打ち抜いて用いた。電解液には、1.0モル濃度の $\text{LiClO}_4$ を含むポリピレンカーボネートを用い、これにフッ化水素を50ppm添加した電解液と添加しない電解液を用いて電池を構成した。電解液は約0.2cc用いた。

【0015】次に、これらの電池を2.0mAの定電流により端子電圧が4.3Vになるまで充電を行ない、同じ電流で端子電圧が3.0Vになるまで放電を行なった。この充放電サイクルを繰り返し電池の寿命を調べ

た。

【0016】図2に充放電サイクル試験の結果を示す。電解液にフッ化水素を添加した電解液を用いた電池のサイクル寿命は電解質にフッ化水素を添加しなかった場合の電池に比較して2倍以上の寿命を示した。

【0017】負極のとして、合金や炭素材料などを用いてもフッ化水素を電解液に添加しておくことで、リチウム金属の場合と同様の効果が期待できる。

【0018】上記の実験例ではスピネル型リチウムマンガニ酸化物を用いて説明したが、他の正極材料、例えばリチウムコバルト複合酸化物やリチウムニッケル複合酸化物、五酸化バナジウム等のリチウムを吸収および放出する正極用いることができる。

【0019】また、ベースとなる非水電解液には種々のものを用いることができる。さらには、同様の効果はポリマー電解質やゲル状電解質においても得ることができる。

【0020】コイン型電池だけでなく、いかなる形状の電池においても本発明の効果は有用である。

20 【0021】

【発明の効果】本発明は、リチウム系二次電池の負極の充放電サイクル寿命を向上させ、さらにはその安全性を大きく改善するものであり、高エネルギー密度を有するリチウム系負極を用いた二次電池の長寿命、高信頼性、高安全性を可能にするものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例であるボタン型電池の内部構造の断面図である。

30 【図2】本発明実施例電池の充放電サイクルに伴う放電容量の変化を示した図である。

【図3】フッ化水素を添加した電解液を用いて充放電を行なった場合に析出したリチウムの電子顕微鏡写真である。

【図4】フッ化水素を添加しなかった電解液を用いて充放電を行なった場合に析出したリチウムの電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

1 電池ケース

2 封口板

3 正極

4 負極

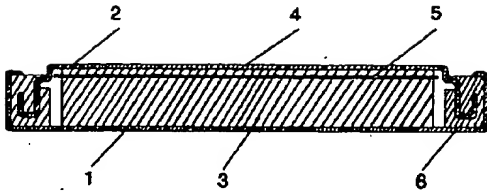
5 セパレータ

6 ガスケット

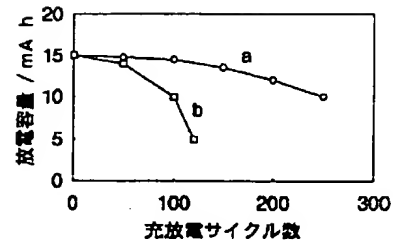
a 本発明実施電池

b 従来電池

【図1】

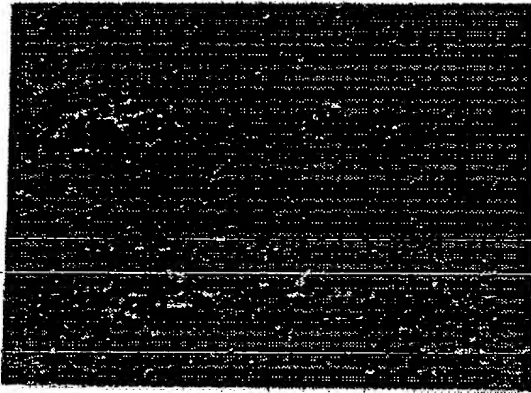


【図2】



【図3】

図面代用写真



10 μm

【図4】

図面代用写真



10 μm